

10/541848

Rec'd PST/PTO 12 JUL 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCI/JPO3/16212

REC'D 15 JUL 2003 18.12.03

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月16日

出願番号
Application Number: 特願2003-008049
[ST. 10/C]: [JP2003-008049]

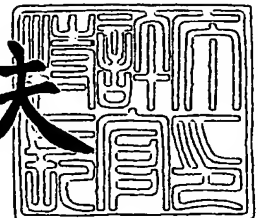
出願人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3094721

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155294

【提出日】 平成15年 1月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 15/46

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 奥 憲章

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 堅尾 正明

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100119471

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 榎本 雅之

 【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィンの水添方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添方法であって、ガス空塔速度が 3 cm/sec 以上であるオレフィンの水添方法。

【請求項2】 オレフィンがスチレン類である請求項1記載のオレフィンの水添方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添方法であって、単位触媒あたりの反応速度が速いという優れた効果を有するオレフィンの水添方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添方法としては、たとえば特許文献1の米国特許第3127452号に α -メチルスチレンと水素をアップフローで触媒層に供給し、水添する技術が開示されている。しかしながら、従来の方法においては、低コストでクメンを製造するという観点において、必ずしも満足できるものではなかった。

【0003】

【特許文献1】

米国特許第3127452号

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況において、本発明が解決しようとする課題は、固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添方法であって、単位触媒あたりの反応速度が速いという優れた効果を有するオレフィンの水添方法に関するものである。

【0005】**【課題を解決するための手段】**

すなわち、本発明は、固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添方法であって、ガス空塔速度が 3 cm/sec 以上であるオレフィンの水添方法に係るものである。

【0006】**【発明の実施の形態】**

固形の水添触媒としては、オレフィンを水添するもので、たとえば、成分として CuO 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 FeO_3 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 、 Sm_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 NiO 、 BaO 、 CaO 、 MgO を少なくとも1種類含有する金属酸化物や、 Pd 、 Rh 、 Pt 、 Ru を含む貴金属触媒があげられる。本発明の固形の水添触媒としては担体を用いたものでもよく、又は、担体を用いないものでも良い。担体としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、シリカアルミナなどの金属酸化物及びこれらの複合酸化物；ベントナイト、モンモリロナイト、ケイソウ土、酸性白土、活性炭、セラミックなどをあげることができる。また、触媒の形状としては、球状、円筒状などをあげることができ、触媒の大きさは通常 $0.5\sim 10\text{ mm}$ で小さすぎると圧力損失が増加し、経済性が悪くなり、大きすぎると触媒活性の低下や装置内で反応流体が偏流し好ましくない。

【0007】

オレフィンの水添反応は、上記の水添触媒を充填した反応器を用いて行われる。反応温度は通常 $20\sim 500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40\sim 350^\circ\text{C}$ であり、反応圧力は通常 $0.1\sim 20\text{ MPa}$ 、好ましくは $0.1\sim 10\text{ MPa}$ である。触媒の使用量は、供給するオレフィンを含有する液の空間速度として通常 $0.01\sim 50\text{ h}$

$r-1$ であり、フレッシュのオレフィンを含有する原料液は、適当な溶媒で希釈したり、水添反応後の反応液を一部リサイクルした液で希釈しても良い。水素の量は送入するオレフィンの量に対して、通常 1.0～30 倍モル数であり、供給されるオレフィンと反応しない適当なガスで希釈したり、過剰の水素はリサイクルして使用しても良い。

【0008】

オレフィンとしては、スチレン類等、二重、三重結合を含有する化合物をあげることができる。スチレン類としては、スチレン、 α -メチルスチレン等をあげることができる。

【0009】

本発明においては、固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させる。アップフローとする理由は、液を偏流させることなく、均一に充填層に流す事ができるため、反応熱によるホットスポットの生成により、反応温度の制御が困難になり、反応が暴走する事を抑制できるからである。

【0010】

本発明の最大の特徴は、ガス空塔速度が 3 cm/sec 以上である点にあり、好ましくは 3.5 cm/sec 以上である。ガス空塔速度が低すぎると、オレフィンの水添反応速度が速いため、気相中の水素が液に溶解する速度が律速になり、見かけの反応速度の低下、すなわち、充填層単位あたりの反応量が低下する。更に、オレフィンの水添反応速度の低下により、オレフィンの 2 量化やそれ以上の重合物の生成によるタール化反応が起こり、収率が低下する。ガス空塔速度は 10 cm/sec 以下であることが好ましい。ガス空塔速度が高すぎると、触媒同士の摩擦により摩耗粉が発生し、充填層の圧力損失が増加する場合がある。なお、ガス空塔速度は、下記式 (1) により得られる。

$$(\text{ガス空塔速度}) = (\text{実ガス体積流量}) / (\text{反応器断面積}) \quad (1)$$

【0011】

【実施例】

次に本発明を実施例により説明する。

実施例 1

内径 4 mm の反応器に、銅を含有する触媒 12 cc を充填し、21 重量% の α -メチルスチレン (AMS) を含有する液を 48 g/min で供給し、供給 AMS モル数に対して 1.5 倍モル数の水素を供給する。圧力は 1.0 MPa G、温度は 200 °C で行った。このときのガス線速は 7 cm/sec であり、触媒あたりの α -メチルスチレンの反応量は、49 kmol/m³ 触媒/hr であった。

【0012】

実施例 2

内径 4 mm の反応器に、パラジウムを含有する触媒 2.2 cc を充填し、18 重量% の α -メチルスチレン (AMS) を含有する液を 3.3 g/min で供給し、供給 AMS モル数に対して 1.5 倍モル数の水素を供給する。圧力は 1.0 MPa G、温度は 180 °C で行った。このときのガス線速は 6.5 cm/sec であり、触媒あたりの α -メチルスチレンの反応量は、71 kmol/m³ 触媒/hr であった

【0013】

比較例 1

原料を 1.6 g/min で供給し、反応温度を 210 °C、圧力を 1.4 MPa G で反応する以外は、実施例 1 と同じ条件で行った。このときのガス線速は 2.7 cm/sec であり、触媒あたりの α -メチルスチレンの反応量は、14 kmol/m³ 触媒/hr であった。

【0014】

比較例 2

原料を 1.6 g/min で供給する以外は、実施例 2 と同じ条件で行った。このときのガス線速は 2.8 cm/sec であり、触媒あたりの α -メチルスチレンの反応量は、42 kmol/m³ 触媒/hr であった

【0015】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添反応

であって、単位触媒あたりの反応速度が速いという優れた効果を有するオレフィンの水添方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添反応であって、単位触媒あたりの反応速度が速いという優れた効果を有するオレフィンの水添方法を提供する。

【解決手段】 固形の水添触媒の充填層にオレフィンを含有する液と水素を含むガスをアップフローで通過させるオレフィンの水添方法であって、ガス空塔速度が 3 cm/sec 以上であるオレフィンの水添方法。

オレフィンの具体例としてスチレン類をあげることができる。反応温度は通常 $20\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $40\sim 350^{\circ}\text{C}$ であり、反応圧力は通常 $0.1\sim 20\text{ MPa}$ 、好ましくは $0.1\sim 10\text{ MPa}$ である。触媒の使用量は、供給するオレフィンを含有する液の空間速度として通常 $0.01\sim 50\text{ hr}^{-1}$ である。

【選択図】 なし

特願2003-008049

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更新月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1990年 8月28日
新規登録
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友化学工業株式会社